

DialogIP

3-Alkylidene hydantoin homopolymer prepn. - in melt or aq. soln. and use as flame-proofing agent in polyacrylonitrile spinning dopes

Patent Assignee: BAYER AG

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2437916	A	19760219				197609	B

Priority Applications (Number Kind Date): DE 2437916 A (19740807)

Abstract:

DE 2437916 A

New Homopolymers are prepd. from 3-alkylidene hydantoins having general formula (I): (where R1 and R2 are 1-6C alkyl, or opt. halogen- or -NO₂ gp.-substd. aromatic residues, or R1 and R2 together are a 5- or 6-membered ring; R3 is H, alkyl or aryl; m is valency of X and X is - (CH₂)_n-CR₄=CH₂, -CH₂-C(=CH₂)-CH₂- or -CH₂-CH=CH-CH₂-, in which R₄ is H or 1-4 C alkyl, and n is 1-4). Additives to polyacrylonitrile spinning dopes, esp. in 5-10% quantity, to form self-extinguishing filaments, e.g. having limiting oxygen index no.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1580722

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 37 916 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 37 916

(21)

Aktenzeichen: P 24 37 916.6

(22)

Anmeldetag: 7. 8. 74

(43)

Offenlegungstag: 19. 2. 76

(30)

Unionspriorität:

(32)

(33)

(31)

(54)

Bezeichnung:

Homopolymerisate aus 3-Alkylidenhydantoinen

(71)

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

(72)

Erfinder:

Neukam, Theo, Dr.; Engelhard, Helmut, Dr.; Wolf, Gerhard Dieter, Dr.;
4047 Dormagen; Bentz, Francis, Dr., 5000 Köln

DT 24 37 916 A1

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen509 Leverkusen, Bayerwerk
Dn/Bre

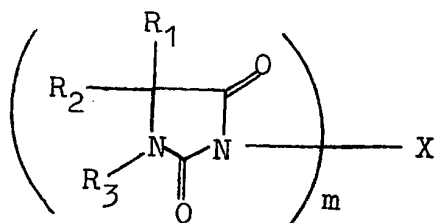
- 6. AUG. 1974

Homopolymerisate aus 3-Alkylidenhydantoinen

Gegenstand der Erfindung sind Homopolymerisate aus 3-Alkylidenhydantoinen, ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Produkte.

Es ist bekannt, 3-Vinylhydantoine herzustellen, zu homopolymerisieren und zu copolymerisieren (GB-PS 846 601). Die Herstellung z.B. des 3-Vinyl-5,5-di-methyl-hydantoin ist nur mit mäßigen Ausbeuten (höchstens ca. 40 %) möglich. Zur Verwendung dieses Monomeren als Ausgangssubstanz für Homo- bzw. Copolymerisationen wird nach der oben angeführten Literaturstelle das 3-Vinyl-5,5-di-methyl-hydantoin durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt, wobei die Ausbeute weit unter 40 % sinkt.

Gegenstand der Erfindung sind Homopolymerisate aus Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, vorzugsweise einen Methylrest oder

Le A 15 872

609808/0554

R₃
m
X

einen gegebenenfalls durch Halogenatome oder Nitrogruppen substituierten aromatischen Rest oder R₁ und R₂ zusammen einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, Alkyl oder Aryl oder vorzugsweise Wasserstoff, die Wertigkeit von X und CH_2 den Rest $-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{R}_4}{\text{C}}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, worin R₄ Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest, vorzugsweise einen Methylrest und n eine Zahl von 1 - 4, vorzugsweise 1,

darstellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen 3-Alkylidenhydantoinhomopolymerisate durch Polymerisation von 3-Alkylidenhydantoinen der oben angegebenen allgemeinen Formel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die betreffenden 3-Alkylidenhydantoine in der Schmelze oder in Lösung in Gegenwart von Peroxiden oder Persulfaten polymerisiert werden.

Es war überraschend, daß Hydantoinderivate, die in 3-Stellung als ungesättigten Rest eine Allyl- oder Methallylgruppierung enthalten, sich so leicht polymerisieren lassen, obgleich bekanntlich Allylgruppierungen nicht besonders reaktionsfreudig sind. Die hier als Ausgangssubstanzen verwendeten 3-Alkylidenhydantoine lassen sich nach bekannten Verfahren aus den entsprechenden Hydantoinen, Alkylidenhalogenid in Alkoholen und in Gegenwart von Natrium herstellen (US-PS 3 197 477 und US-PS 3 223 729. J. Med. Pharm. Chem. 5, 168 (1962)).

Diese Verbindungen lassen sich auch auf einfache Weise durch Umsetzung der Hydantoine mittels Basen in einem stark polaren Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und weitere Umsetzung mit dem betreffenden Alkylidenhalogenid gewinnen. Als fragliche Basen benutzt man vorzugsweise Alkali- und Erdalkalicarbonate wie z.B.

Le A 15 872

- 2 -

Na-, K- und Ca-Carbonat. Nach diesen Verfahren lassen sich die Ausgangsverbindungen mit sehr hoher Ausbeute herstellen.

Es wurde nun gefunden, daß die Homopolymerisation von 3-Alkylidenhydantoinen sowohl in der Schmelze als auch in Lösung durchgeführt werden kann.

Kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Monomeren gibt man zu der Schmelze Peroxide, womit die Polymerisation gestartet wird. Die Reaktionstemperatur beträgt 100 - 200°C, vorzugsweise 110 - 160°C, die Reaktionsdauer beträgt 1/2 bis 5 Stunden. Als Peroxide können z.B. tert.-Butylperoctoat, Benzoylperoxid und Cumylhydroperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid verwendet werden, von denen die beiden letztgenannten bevorzugt sind. Die Menge an Peroxiden beträgt 1 - 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomere.

Zur Abtrennung der Monomeren vom Polymerisat wird nach der Polymerisation in der Schmelze Hochvakuum angelegt, wobei die Ausgangsverbindungen abdestillieren. Man erhält auf diese Weise Homopolymerisate von 3-Alkylidenhydantoinen von weißer Farbe mit Erweichungspunkten vorzugsweise zwischen 150 - 220°C. Die Molekulargewichte der Homopolymerisate betragen um 2000. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte auf dampfdruckosmotischem Weg.

Es wurde ferner gefunden, daß (Meth-)allylhydantoine, vorzugsweise 3-(Meth-)allylhydantoin, durch Fällungspolymerisation in Wasser homopolymerisiert werden. Die Konzentration an eingesetztem (Meth-)allylhydantoin beträgt 5 - 70, vorzugsweise 5 - 50 Gew.-%. Als Starter verwendet man Persulfate wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 in einer Menge von 2 - 12, vorzugsweise 6 - 9 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomeren. Während der Polymerisation steigt der pH-Wert von etwa 4 auf etwa 2. Nach beendeter Reaktion läßt sich das Polymerisat durch Absaugen isolieren. Die Ausbeute beträgt bis zu

90 %. Die Erweichungspunkte schwanken zwischen 220 - 240°C. Die dampfdruckosmometrisch ermittelten Molekulargewichte liegen bei 1700 - 2000.

Die so gewonnenen Polymerisate aus 3-Alkylidenhydantoinen können als Zusätze zur Spinnlösung zu Polyacrylnitril in einer Menge von 5 - 10 % genommen werden. Die nach dem Verspinnen erhaltenen Fäden zeichnen sich durch Schwerbrennbarkeit aus.

Beispiel 1Darstellung von 3-Methallyl-5,5-dimethyl-hydantoin

In einem 100-l-Emaille-Kessel werden 50000 Volumenteile Dimethylformamid vorgelegt und unter Rühren 30 Gewichtsteile 2,6-Di-tert.-Butylphenol, 7680 Gewichtsteile 5,5-Dimethyl-hydantoin und 4140 Gewichtsteile Kaliumcarbonat eingerührt. Es wird 2 Stunden bei 150 - 160°C unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird auf 100 - 105°C abgekühlt, und innerhalb 1 - 2 Stunden 5975 Gewichtsteile Methallylchlorid eingetropft. Es wird 5 Stunden bei 140°C nachgerührt. Nach dem Absaugen engt man im Vakuum ein. Nach Abdestillieren des Dimethylformamids wird das Reaktionsprodukt bei 155 - 160°C/0,1 Torr in einer Ausbeute von 75 % erhalten.

Beispiel 2Homopolymerisation von 3-Allyl-5,5-di-methylhydantoin mit verschiedenen Peroxiden in der Schmelze

100 Gewichtsteile Allylhydantoin werden unter Stickstoff auf 120°C erwärmt. Zu der Schmelze gibt man 3 Gewichtsteile Dicumylperoxid innerhalb von 35 Minuten. Die Reaktionstemperatur bewegt sich zwischen 150 - 190°C innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden. Im Hochvakuum bei 190°C/0,02 Torr konnten nur 1,5 Gewichtsteile Monomere zurückgewonnen werden.

Ausbeute: 95 %

Erweichungspunkt: 155 - 162°C

Beispiel 3

Zu einer Schmelze von 100 Gewichtsteilen Allylhydantoin läßt man innerhalb 20 Minuten 3 Gewichtsteile tert.-Butylperoctoat zutropfen. Die Reaktion wird innerhalb von 4 Stunden bei einer Temperatur von 100 - 135°C durchgeführt. Bei 100°C/0,02 Torr werden 56 Gewichtsteile Monomere isoliert.

Le A 15 872

Ausbeute: 40 %

Erweichungspunkt: 218 - 221°C

Beispiel 4

Unter Stickstoff läßt man in eine Schmelze von 100 Gewichtsteilen Allylhydantoin bei 140°C innerhalb 3 Stunden 3 Gewichtsteile Butyl-cumylperoxid eintropfen. Die Temperatur steigt bis auf 210°C. Es wird auf 140°C gekühlt und 4 1/2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Durch Anlegen von Hochvakuum kann man 16 Gewichtsteile an Monomeren isolieren. Die Ausbeute an Homopolymerisat beträgt 79 %.

Erweichungspunkt: 160 - 163°C

Beispiel 5

Bei 100 - 110°C werden 100 Gewichtsteile Allylhydantoin mit 3 Gewichtsteilen Benzoylperoxid versetzt. Nach 4-stündigem Rühren bei 150°C und Abtrennung der nicht umgesetzten Monomeranteile wird das Homopolymerisat in einer Ausbeute von 43 % gewonnen.

Erweichungspunkt: 187 - 189°C

Beispiel 6

Nach Zusatz von 3 Gewichtsteilen Cumylhydroperoxid in einer Schmelze von 100 Gewichtsteilen Allylhydantoin wird 4 1/2 Stunden bei einer Temperatur von etwa 150°C nachgerührt. Bei 190°C/0,09 Torr lassen sich 45 Gewichtsteile an Ausgangsverbindung zurückgewinnen.

Ausbeute: 48 %

Erweichungspunkt: 153 - 155°C

Beispiel 7

4

Fällungspolymerisation von 3-Allyl-5,5-di-methyl-hydantoin

In 1500 Volumenteilen Wasser werden 128 Gewichtsteile Allylhydantoin unter Stickstoff bei 90 - 100°C gelöst. Der pH-Wert der Lösung beträgt 4,9. Mit insgesamt 10 Gewichtsteilen Kaliumperoxodisulfat wird die Polymerisation gestartet. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 5 Stunden bei 90 - 100°C. Nach dem Erkalten wird filtriert.

Ausbeute: 39 %

Erweichungspunkt: 219 - 213°C

Beispiel 8

Nach Auflösen von 64 Gewichtsteilen Allylhydantoin in 300 Volumenteilen Wasser gibt man bei 80°C insgesamt 5 Gewichtsteile Kaliumperoxodisulfat. Die Reaktionsdauer beträgt 5 1/2 Stunden bei 95°C. Das Homopolymerisat wird durch Absaugen isoliert und getrocknet.

Ausbeute: 60 %

Erweichungspunkt: 209 - 214°C

Beispiel 9

Nach Zusatz von 10 Gewichtsteilen Ammoniumperoxodisulfat zu einer Lösung von 128 Gewichtsteilen Allylhydantoin in 600 Volumenteilen Wasser wird die Polymerisation bei einer Temperatur von 90 - 100°C innerhalb 6 Stunden durchgeführt. Nach Abfiltrieren und Trocknen des Reaktionsproduktes erhält man das Homopolymerisat in einer Ausbeute von 58 %.

Erweichungspunkt: 235 - 242°C

Molekulargewicht in DMF: 1900

Beispiel 10

In einer Stickstoffatmosphäre werden 128 Gewichtsteile Allylhydantoin in 450 Volumenteilen Wasser gelöst, bei 100°C wird mit Hilfe von 10 Gewichtsteilen Kaliumperoxodisulfat die Polymerisation gestartet. Nach 5-stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 97 Gewichtsteile (76 %)

Erweichungspunkt: 211 - 215°C

Beispiel 11

Man löst 128 Gewichtsteile Allylhydantoin in 300 Gewichtsteilen Wasser. Bei einer Temperatur von 95°C wird unter Stickstoff mit Hilfe von 10 Gewichtsteilen Kaliumperoxodisulfat polymerisiert. Die Reaktionsdauer beträgt 6 Stunden. Es wird **abgesaugt**, der Rückstand wird erneut zu 200 Volumenteilen Wasser aufgeschlämmt. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man das Homopolymerisat in einer Ausbeute von 89 Gewichtsteilen (62 %), mit einem Erweichungspunkt von 232 - 236°C.

Molekulargewicht in DMF: 1740.

Beispiel 12

Bei 100°C wird eine Lösung von 128 Gewichtsteilen Allylhydantoin in 300 Volumenteilen Wasser mit 7,5 Gewichtsteilen Kaliumperoxodisulfat versetzt. Die Reaktionszeit beträgt 6 Stunden. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man das Homopolymerisat als weißes Pulver in einer Menge von 96 Gewichtsteilen (75 %).

Erweichungspunkt: 203 - 206°C.

Beispiel 13

Eine Lösung von 128 Gewichtsteilen von Allylhydantoin in 300 Volumenteilen Wasser wird auf 100°C erhitzt. Unter Stickstoff gibt man zu dieser Lösung insgesamt 10 Gewichtsteile $K_2S_2O_8$. Der pH-Wert der Lösung beträgt 2,3 bis 2,5. Es wird 8 1/2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung des Polymerisates erhält man das gewünschte Produkt als weißes Pulver in einer Ausbeute von 106 Gewichtsteilen (83 %). Erweichungspunkt: 203 - 206°C.

Beispiel 14

Eine Lösung von 128 Gewichtsteilen Allylhydantoin in 200 Volumenteilen Wasser wird auf 95 - 100°C erhitzt. Unter Stickstoff werden 10 Gewichtsteile $K_2S_2O_8$ hinzugegeben. Es wird 6 Stunden polymerisiert, anschließend wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 113 Gewichtsteile (90 %)

Erweichungspunkt: 239 - 242°C

Beispiel 15

Homopolymerisation von 3-Methallyl-5,5-di-methyl-hydantoin mit verschiedenen Peroxiden in der Schmelze

Unter Stickstoff werden 3500 Gewichtsteile 3-Methallyl-hydantoin innerhalb 3 Stunden bei 160 - 170°C mit 100 Volumenteilen Di-tert.-Butylperoxid versetzt. Die Reaktion ist exotherm. Die viskose Schmelze wird insgesamt 8 Stunden bei 170°C gerührt. Der nicht umgesetzte Anteil von Methallylhydantoin wird bei 135°C/0,2 Torr abdestilliert. Man gewinnt 810 Gewichtsteile Methallylhydantoin zurück. Die Ausbeute an Homopolymerisat des Methallylhydantoins beträgt 2170 Gewichtsteile (62 %). Molgewichtsbestimmung in Dimethylformamid: 678 und 660.

Beispiel 16

In eine Schmelze von 100 Gewichtsteilen Methallylhydantoin läßt man bei 130°C innerhalb von 40 Minuten eine Lösung von 5 Gewichtsteilen Dicumylperoxid in 7 Volumenteile Benzol eintropfen. Unter Stickstoff wird 4 Stunden bei 160°C gerührt. Nach Abkühlen der Schmelze wird diese in 300 Volumenteilen Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen und gerührt. Der Rückstand wird durch Absaugen isoliert. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute 74 Gewichtsteile (74 %).

Erweichungspunkt: 85 - 101°C.

Beispiel 17

Nach Schmelzen von 100 Gewichtsteilen Methallylhydantoin bei 150 - 160°C wird mit Hilfe von 5 Gewichtsteilen tert.-Butylcumylperoxid die Polymerisation gestartet. Nach 8-stündiger Reaktionsdauer bei 160 - 170°C wird die Reaktionsmasse in 300 Volumenteilen Benzol ausgerührt. Anschließend wird abgesaugt. Das Polymerisat fällt in 64 %iger Ausbeute als weißes Pulver an. Erweichungspunkt: 90 - 103°C.

Beispiel 18

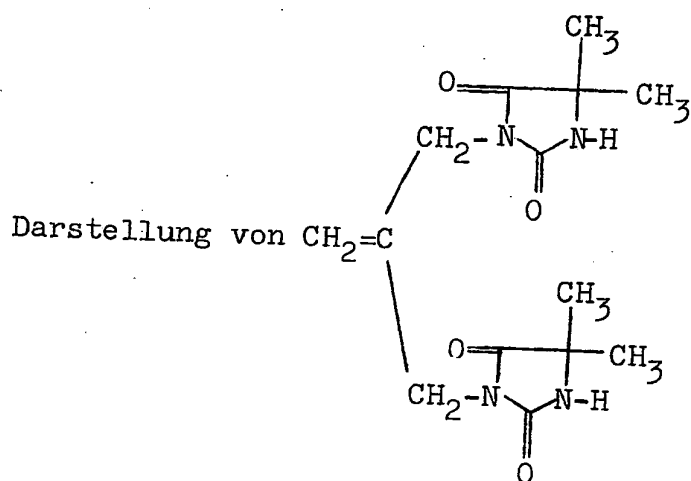
Die Schmelze von 100 Gewichtsteilen Methallylhydantoin wird bei 160°C mit insgesamt 5 Gewichtsteilen Di-tert.-Butylperoxid versetzt. Unter Stickstoff wird bei dieser Temperatur 7 Stunden gerührt. Nach Aufnehmen des erkalteten Produktes in 300 Volumenteilen Benzol und Absaugen wird das Homopolymerisat getrocknet.

Ausbeute: 94 Gewichtsteile (94 %)

Erweichungspunkt: 123-131 °C

Beispiel 19

11

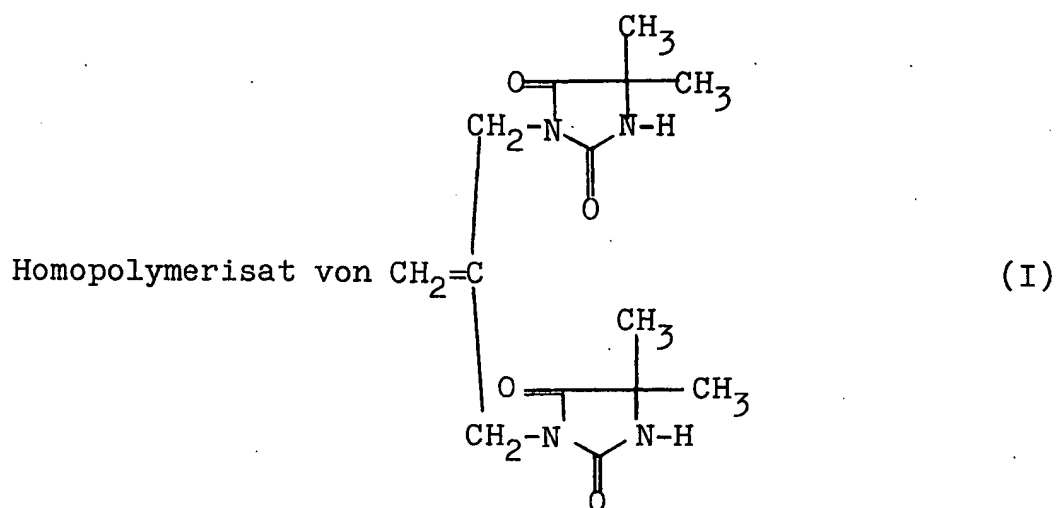


Eine Lösung von 128 Gewichtsteilen 5,5-Di-methyl-hydantoin in 1000 Volumenteilen Dimethylformamid wird 2 Stunden in Gegenwart von 70 Gewichtsteilen K_2CO_3 und einem Gewichtsteil Hydrochinon bis 120°C erhitzt. Nach Aufhören der CO_2 -Entwicklung läßt man bei 100°C 63 Gewichtsteile 2-Methylen-propan-1,3-dichlorid eintropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend etwa 2 - 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Absaugen wird das Filtrat ca. zur Hälfte eingeeengt und mit Wasser versetzt. Die gewünschte Verbindung fällt in einer Ausbeute von 138 Gewichtsteilen (89 %) an.
Schmelzpunkt: 188°C .

Analyse:

	C %	H %	N %
Ber.:	54,5	6,0	18,0
Gef.:	54,8	6,7	17,5
	54,3	6,3	17,4

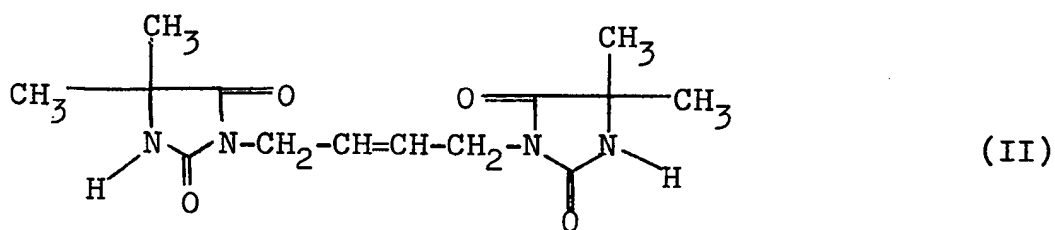
Le A 15 872

Beispiel 20

50 Gewichtsteile (I) werden unter Stickstoff auf 150 - 160°C erwärmt. Innerhalb 20 Minuten gibt man in die klare Schmelze 7 Volumenteile Di-tert.-Butylperoxid. Es wird 4 Stunden bei 150°C gerührt. Nach Abkühlen des Umsetzungsproduktes werden 100 Gewichtsteile Essigester hinzugegeben. Es wird kurz unter Rückfluß erwärmt, anschließend gekühlt und abgesaugt. Es werden 30 Gewichtsteile Homopolymerisat erhalten. Erweichungspunkt: 192 - 202°C.

Beispiel 21

Homopolymerisat von



Unter Stickstoffatmosphäre erwärmt man 50 Gewichtsteile (II) auf 160°C und versetzt die Schmelze tropfenweise mit Di-tert.-Butylperoxid. Nach 3-stündigem Rühren bei 160°C ist die Polymerisation zu Ende. Man erhält 46 Gewichtsteile (93 %) Homopolymerisat in Form eines weißen Pulvers. Erweichungspunkt: 98 - 112°C.

Beispiel 22

Zu einem Co-Polymerisat aus 427 Gewichtsteilen Acrylnitril, 304 Gewichtsteilen Vinylidenchlorid, 26 Gewichtsteilen Methylallylsulfonat gelöst in 2270 Gewichtsteilen Dimethylformamid gibt man 37 Gewichtsteile des nach Beispiel 9 hergestellten Polymerisates aus Allylhydantoin. Die Lösung wird trocken versponnen. Aus den Fäden wird ein Strickstück hergestellt, welches bei 100°C mit Waschpulver gewaschen und gedämpft wird. An diesem Strickstück wird die Brennprüfung nach DIN 53 906 vorgenommen.

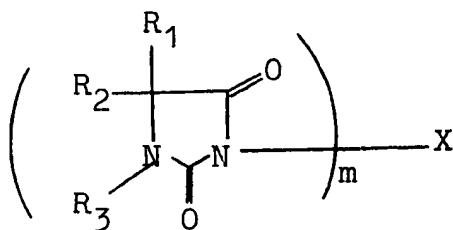
Brennzeit sec. incl. 3 sec. Zündzeit	Brennstr. cm max. 35 cm	Brennzeit sec. incl. 15 sec. Zündzeit	Brennstr. cm max. 35 cm	Oxygentest +) $O_2 [1]$ $n = \frac{O_2 [1]}{O_2 [1] + N_2 [1]} \cdot 100$
3	0,5	52	12	n = 27,4
3	0,5	47	12	
3	0,5	55	12	

Das Material ist nach DIN 53 906 selbstverlöschend.

- +) Der Oxygentest (auch LOI, Limiting Oxygen Index, genannt) geht auf C.P. Fenimore und F.J. Martin zurück und ist u.a. publiziert in Mod.Plast. 44, 141 (1966).

Patentansprüche

1. Homopolymerisate aus Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können,
einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit
bis zu 6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls
durch Halogenatome oder Nitrogruppen substitu-
ierten aromatischen Rest oder R_1 und R_2
zusammen einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring,
 R_3 Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

m

die Wertigkeit von X und

X

den Rest $-(CH_2)_n - \underset{\substack{| \\ R_4}}{C} = CH_2$, $-CH_2 - \overset{\substack{CH_2 \\ ||}}{C} - CH_2 -$ oder
 $-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$, worin R_4 Wasserstoff oder
einen $C_1 - C_4$ -Alkylrest und n eine Zahl von 1 - 4

darstellen.

2. Homopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
in der allgemeinen Formel R_1 und R_2 Methylgruppen darstellen.
3. Homopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
in der allgemeinen Formel R_3 Wasserstoff darstellt.
4. Homopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
in der allgemeinen Formel X einen Methallylrest darstellt.

15

5. Homopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel X einen Allylrest darstellt.
6. Homopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel X den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ darstellt.
7. Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten aus Verbindungen der in Anspruch 1 angegebenen Formel, in der R_1 , R_2 , R_3 , m und X die angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Substanz bei Temperaturen von 100 - 200°C in Gegenwart von Peroxiden durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxide Dicumylperoxid, tert.-Butyl-peroctoat, tert.-Butyl-cumyl-peroxid, Benzoylperoxid, Cumylhydroperoxid, Methylisobutylketonperoxid oder Di-tert.-Butylperoxid verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Peroxid 1 - 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomere, beträgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsdauer eine halbe bis 5 Stunden beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten aus Verbindungen der in Anspruch 1 angegebenen Formel, in der R_1 , R_2 , R_3 , m und X die angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Wasser bei pH-Werten von 2 - 6 in Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen von 85 - 100°C durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verwendet wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Monomeren in Wasser 5 - 70 % beträgt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)